

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N1/22 G01N30/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N1/22 G01N30/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1992-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-170838 A (NIPPON SANSEI CORPORATION), 24 July, 1991 (24.07.1991), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 February, 2002 (07.02.02)

Date of mailing of the international search report  
19 February, 2002 (19.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-170838

(43)Date of publication of application : 24.07.1991

(51)Int.Cl.

G01N 1/22

G01N 1/28

(21)Application number : 01-311617

(71)Applicant : NIPPON SANSO KK

(22)Date of filing : 30.11.1989

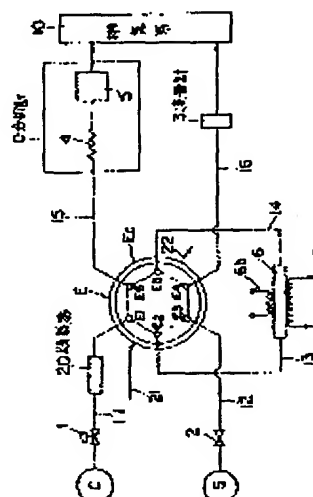
(72)Inventor : UTSUNOMIYA YOSHIAKI  
YADA TAKASHI

## (54) CONCENTRATION ANALYSIS METHOD AND APPARATUS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable highly accurate analysis with a prevention of entry of atmospheric air and simplify a piping system by supplying a carrier gas through refining device to perform a passage switching between a carrier gas and a sample gas with a multi-way cock with a seal.

**CONSTITUTION:** A carrier gas C is made to pass through a refining device 20 with that packed into a high pressure vessel decompressed through a decompression valve 1 to remove impurities therein C beforehand. As a result, even when the gas C flows through a concentrating tube 6 controlled to a low temperature together with a sample gas S during a concentration process, as the impurities in the gas C decreases extremely, there is little low-temperature absorption by an adsorbent in the concentrating tube 6, which achieves a higher sensitivity with a reduction in background during a measurement. In addition, when a passage switching is performed between the gas C and the gas S with a multi-way cock E with a seal, the entry of atmospheric air can be prevented into the cock E in the switching of the passage thereby achieving a higher sensitivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-170838

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月24日

G 01 N 1/22  
1/28

L 7808-2G  
K 7808-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 濃縮分析方法及びその装置

⑯ 特 願 平1-311617

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

⑱ 発 明 者 宇 都 宮 良 明 神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸素株式会社内

⑲ 発 明 者 矢 田 孝 神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸素株式会社内

⑳ 出 願 人 日本酸素株式会社 東京都港区西新橋1丁目16番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 木戸 伝一郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

濃縮分析方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. キャリアガスを濃縮管に流通した後分析計を介して排気する待機工程、濃縮管を所定の温度以下に冷却する濃縮管冷却工程、前記キャリアガスを前記濃縮管を介さずに前記分析計に導入した後排気すると共に試料ガスを濃縮管に流通して該試料ガス中の被分析成分を該濃縮管内の吸着剤に低温吸着させた後排出する濃縮工程、前記キャリアガスを濃縮管に流通して前記濃縮工程で被分析成分と共に低温吸着された主成分を同伴させて分析計に導入した後排出する主成分排出工程、該主成分排出工程のまま濃縮管を所定の温度以上に加熱して該濃縮管に低温吸着された前記被分析成分を脱着させてキャリアガスに同伴させて分析計に導入する分析工程を順次行うことを特徴とする濃縮分析方法。

2. 前記キャリアガスは、精製器を介して供給

されることを特徴とする請求項1記載の濃縮分析方法。

3. 前記キャリアガスと試料ガスの流路切り替えをシール付多方コックで行うことを特徴とする請求項1記載の濃縮分析方法。

4. 多方コックの各ポートに、キャリアガス源に接続されるキャリアガス管路と、試料ガス源に接続される試料ガス管路と、冷却手段及び加熱手段を備えた濃縮管の導入部及び導出部にそれぞれ接続される濃縮管導入管路及び濃縮管導出管路と、分析計に接続される分析管路と、流量計に接続される流量測定管路とをそれぞれ接続すると共に、該多方コックは、少なくとも、キャリアガスを濃縮管に流通した後に分析計に導入する経路と、キャリアガスを濃縮管を介さずに分析計に導入する経路と、試料ガスを濃縮管に流通した後に流量計に導入する経路とを切り替え可能に備えていることを特徴とする濃縮分析装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、精製装置から導出される高純度ガス、又は容器内に充填された高純度ガス等を試料ガスとし、該ガス中に含まれる微量の不純物（被分析成分）を濃縮分析方法によって高感度に分析する方法及びその装置に関する。

〔従来の技術〕

前記濃縮分析方法は、試料ガス中の被分析成分を低温に制御した濃縮管内の吸着剤に低温吸着させて濃縮した後、該濃縮管にキャリアガスを流しつつ該濃縮管を加熱して前記被分析成分を脱着させて該キャリアガスに同伴させ、分析計に導入して被分析成分を測定するもので、測定単位がppmからppb（1ppm = 1000ppb）へ、更に、ppbからppt（1ppb = 1000ppt）へと進行している近時の微量分析の要求によく適応するものである。

以下、第2図に従来の濃縮分析装置のフローシートを例示して従来の濃縮分析方法を説明する。

図中、L、Mは本体の柄子を操作することにより6つの流路を同時に切り替えられるよう構成し

た六方コックで、実線側に切り替えることにより各ポートL<sub>1</sub>、～L<sub>6</sub>、M<sub>1</sub>～M<sub>6</sub>が実線で表示したように連通し、また、破線側に切り替えることにより破線で表示したように連通するようになっており、各ポートL<sub>1</sub>、～L<sub>6</sub>、M<sub>1</sub>～M<sub>6</sub>に各種ガス源及び機器が図のように連設されている。

即ち、六方コックLのポートL<sub>1</sub>には減圧弁1を介して高圧容器内にヘリウムガスを充填してなるキャリアガス源Cが、ポートL<sub>2</sub>には元弁2を介して試料ガス源Sが、ポートL<sub>3</sub>には精密な流量計3が、ポートL<sub>4</sub>には試料ガス中の被分析成分の分離に適した充填剤を充填してなる分離カラム4と被分析成分を検出する検出器5とからなる分析計Dが各々連設され、また、六方コックMのポートM<sub>1</sub>は六方コックLのポートL<sub>2</sub>に、ポートM<sub>2</sub>は六方コックLのポートL<sub>3</sub>に、ポートM<sub>3</sub>とポートM<sub>4</sub>の間には濃縮管6が、ポートM<sub>5</sub>には連成計7、元弁8を介して真空ポンプVが、ポートM<sub>6</sub>には盲蓋9が各々連設されている。

濃縮管6は、吸着温度以下の低温下で試料ガス中の被分析成分を100%吸着できるように適宜選択された吸着剤を充填してなるもので、冷却用コイル6aと加熱用ヒータ6bを有する。

以下、この装置を用いた従来の分析方法を工程順に説明する。

まず六方コックL、Mを実線側に切り替え、キャリアガス源Cのヘリウムガスをキャリアガスとして減圧弁1で所定の圧力に減圧した後、六方コックLのポートL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、六方コックMのポートM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、再び六方コックLのポートL<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>を介して分析計Dに導入して該分析計Dを安定状態に保持した後排気系10へ排気すると共に、試料ガスを元弁2から六方コックLのポートL<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、流量計3を介して排気系10へ排気する。

また、この状態と併行して真空ポンプVを作動し、真空ポンプVから元弁8、六方コックMのポートM<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>、濃縮管6、ポートM<sub>5</sub>、M<sub>6</sub>、盲蓋9に至る配管内に残留する大気成分（酸素及び窒素）を排除した後停止する。（待機工程）

次に、冷却用コイル6aに液化窒素等の寒冷を流して濃縮管6を所定の温度以下に冷却する。

（濃縮管冷却工程）

そして、該冷却工程のまま、六方コックL、Mと共に破線側に切り替え、キャリアガスをポートL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>を介して分析計Dに導入した後排気系10に排気すると共に、試料ガスを、ポートL<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>を介して濃縮管6に導入し、該試料ガス中の被分析成分を濃縮管6内の吸着剤に低温吸着させ、ポートM<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、流量計3を介して排気系10に排気する。（濃縮工程）

次いで、六方コックLを破線側にしたまま六方コックMを実線側に切り替えて真空ポンプVを再起動し、前記濃縮工程で被分析成分と共に濃縮管6に低温吸着された試料ガスの主成分を、ポートM<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>を介して排出した後停止する。（主成分排出工程）

次に、加熱ヒータ6bを作動して濃縮管6を加熱し、該濃縮管6内に低温吸着された被分析成分

を脱着した後、六方コックLを実線側に、六方コックMを破線側に切り替えてキャリアガスをポートL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>を介して濃縮管6に流通して被分析成分をキャリアガスに同伴させてポートM<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>を介して分析計Dに導入する。これにより、被分析成分は分離カラム4で各々分離されて検出器5に順次導入され、該検出器5での検出値と前記濃縮工程時に流量計3により計量された試料ガス量とから濃度が定量される。(分析工程)

(発明が解決しようとする課題)

しかし、前記従来方法では、待機工程時の真空排気によっても濃縮管6を含む配管系の連成計7、盲管9等の溜り部の大気成分が排出されずに残留するため濃縮工程時に濃縮管6内の吸着剤に吸着され、後に脱着して分析計Dで測定されること、また、前記主成分排出工程を真空排気により行い、かつ、前記六方コックL、Mを頻りに開閉操作すること等により大気成分が主に六方コックL、Mのシート部等を通過して僅かに侵入すること等に

よりバックグラウンドが大きくなり、ppb以下のレベルの濃度を正確に測定することは困難だった。

また、分析工程では、濃縮管6を加熱して被分析成分を脱着した後、該濃縮管6にキャリアガスを流通して被分析成分をキャリアガスに同伴させるため、被分析成分の一部が真空ポンプVの系統に滞留して被分析成分の全量を分析計Dに導入することができず、また、主成分排出工程で脱着しなかった主成分が加熱によって脱着し、これによって濃縮管系の圧力が上昇して被分析成分の一部が主成分と共に大気に漏洩することもあり正確な測定を困難にしていた。

本発明はこの様な不都合を解決することを目的とした濃縮分析方法及びその装置を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

前記目的を達成する本発明の濃縮分析方法は、キャリアガスを濃縮管に流通した後分析計を介して排気する待機工程、濃縮管を所定の温度以下に冷却する濃縮管冷却工程、前記キャリアガスを前

記濃縮管を介さずに前記分析計に導入した後排気すると共に試料ガスを該濃縮管に流通して該試料ガス中の被分析成分を該濃縮管内の吸着剤に低温吸着させた後排出する濃縮工程、前記キャリアガスを濃縮管に流通して前記濃縮工程で被分析成分と共に低温吸着された主成分を同伴させて分析計に導入した後排出する主成分排出工程、該主成分排出工程のまま濃縮管を所定の温度以上に加熱して該濃縮管に低温吸着された前記被分析成分を脱着させてキャリアガスに同伴させて分析計に導入する分析工程を順次行うことを特徴とし、また、前記キャリアガスは、精製器を介して供給されていることを特徴とし、更に、前記キャリアガスと試料ガスの流路切り替えをシール付多方コックで行うことを特徴とする。

また、本発明の濃縮分析装置は、多方コックの各ポートに、キャリアガス源に接続されるキャリアガス管路と、試料ガス源に接続される試料ガス管路と、冷却手段及び加熱手段を備えた濃縮管の導入部及び導出部にそれぞれ接続される濃縮管導

入管路及び濃縮管導出管路と、分析計に接続される分析管路と、流量計に接続される流量測定管路とをそれぞれ接続すると共に、該多方コックは、少なくとも、キャリアガスを濃縮管に流通した後分析計に導入する経路と、キャリアガスを濃縮管を介さずに分析計に導入する経路と、試料ガスを濃縮管に流通した後に流量計に導入する経路とを切り替え可能に備えていることを特徴としている。

(作 用)

本発明方法及び装置によれば、待機工程での濃縮管系統の大気成分の排除を、濃縮管内にキャリアガスを流して行うので確実に排除できる。

また、主成分排出工程での主成分の排除を、濃縮管内にキャリアガスを流して行うので、主成分の排除を真空排気で行うより効率的に実施できると共に、主成分の脱着による急激な圧力上昇を抑制して被分析成分の漏洩を防止することができる。更には、主成分をキャリアガスに同伴して分析計に送るようにしたのでコックの切り替え操作を減

少でき、大気成分の侵入を大幅に減少できる。分析工程では、主成分排出工程の状態のまま濃縮管を加熱して被分析成分を脱着するので被分析成分の全量がキャリアガスに同伴されて分析計に導入される。

このように、本発明方法によれば、従来の真空排気を不要として装置構成を簡略化すると共に、大気成分の侵入をより効果的に防止したので従来よりバックグラウンドを低減でき高感度の測定が可能になる。

次に、キャリアガスは、通常、前記のように高圧容器内に充填されたものを用いるので減圧弁を介して減圧して使用するが、この場合、発明者の知見によると、キャリアガスは減圧弁通過時に大気成分の侵入を受ける。従って、高圧容器内のガスが極めて高純度のものであっても減圧弁通過時に一部汚染されるので、減圧弁通過後のキャリアガスを精製器に流通し、該キャリアガス中の不純物を予め除去しておくこと、濃縮工程時に試料ガスと共にキャリアガスを低温に制御された濃縮管に

流しても該キャリアガス中の不純物は極めて減少しているので濃縮管内の吸着剤に低温吸着されることがほとんどなく、測定時におけるバックグラウンドを更に低減して、感度を更に向上することができる。

また、キャリアガスと試料ガスの流路切り替えをシール付多方コックで行うと、該コックを操作して流路切り替えを行う際の該コック内への大気の侵入を防止できるので感度向上に有効である。

特に、前記精製器とシール付多方コックの両方を併用すると、不純物を含まない清浄なキャリアガスが清浄なまま濃縮管内を流通するので濃縮管内にキャリアガス中の不純物が濃縮せず感度の向上に極めて効果的である。

#### 〔実施例〕

第1図は、本発明方法に係る実施例装置のフローシートで、図中前記第2図と同一要素には同一付号を付してある。

本実施例装置は、シール付六方コックEの各ポートE<sub>1</sub>～E<sub>6</sub>に、キャリアガス源Cに接続され

るキャリアガス管路11と、試料ガス源Sに接続される試料ガス管路12と、冷却手段である冷却コイル6a及び加熱手段である加熱ヒータ6bを備えた濃縮管6の導入部及び導出部にそれぞれ接続される濃縮管導入管路13及び濃縮管導出管路14と、分析計Dに接続される分析管路15と、流量計3に接続される流量測定管路16とをそれぞれ接続してなるもので、前記キャリアガス管路11に、該キャリアガス中の不純物成分を除去する精製器20が設けられている。

このシール付六方コックEは、内部の切り替え流路をケーシングE<sub>c</sub>で気密に囲い、かつ、該ケーシングE<sub>c</sub>と切り替え流路との間に形成される空間にキャリアガスと同等のガスを導入管21、導出管22を介して流通するようにして大気の侵入をより完全に防止できるようにしたものである。

また、精製器20は、キャリアガス導入、導出部を有する適宜な気密容器内にモレキュラシーブス、活性炭等の吸着剤を充填すると共に冷却手段(図示略)を設けてなるもので、キャリアガス中

の不純物を除去するものである。

通常、本発明が対象とするような微量分析にあつては、キャリアガスは高純度のものを用いるので、キャリアガス源Cのキャリアガス中には不純物は殆どないのであるが、キャリアガス源Cのキャリアガスは、通常ポンプ等の高圧容器内に高圧で充填されているため、前記減圧弁1を用いて所定の圧力まで減圧して使用する。そして、キャリアガスが減圧弁1を通過した際に大気が侵入するので、これによる不純物を除去するのである。

なお、減圧弁通過後のキャリアガスの圧力は、大気圧より高いので、通常大気は侵入しないものと考えられるが、ppb以下の測定では精製器を設けた場合と設けなかった場合とで測定値が異なることから、キャリアガスを、たとえ大気圧より高い状態で減圧したとしても大気がわずかに侵入することを知見したものである。更に、前記減圧弁1と試料ガス源Sの元弁2のような通常の止切弁とを比較すると、減圧弁1の方が大気の侵入程度が大きい、これは、減圧弁1が減圧機構を有し

複雑な構成になることと、この減圧機構が機械的に作動するためであろうと推定される。

次に、上記のように構成した実施例装置の操作方法を説明すると、まず六方コックEを実線側にし、キャリアガスを減圧弁1を介して精製器20に導入し、該キャリアガス中の不純物を除去した後、六方コックEのポートE<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、濃縮管6、ポートE<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>を介して分析計Dに導入し、該分析計Dを安定状態に保持した後排気系10に排出する。一方、試料ガスを元弁2からポートE<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>を介して流量計3に流したあと排出し系内のバージを行なう。(待機工程)

次に、上記待機工程の状態のまま、冷却コイル6aに液化窒素等の寒冷を流して濃縮管6を所定の温度まで冷却する。(濃縮管冷却工程)

次に、六方コックEを破線側に切り替えて、キャリアガスをポートE<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>を介して分析計Dに導入すると共に、試料ガスをポートE<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>を介して濃縮管6に導入し、該試料ガス中の被分析成分を該濃縮管6内の吸着剤に低温吸着させた

後、ポートE<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>、流量計3を介して排気系10から排出する。(濃縮工程)

次に、六方コックEを再び実線側に切り替え、前述のごとく濃縮管6内にキャリアガスを導入して被分析成分と共に吸着された主成分を脱着して分析計に導入する。(主成分排出工程)

所定時間後、加熱ヒータ6bを作動して濃縮管6を所定温度以上に加熱し、前記濃縮工程で濃縮管6に吸着された被分析成分をキャリアガスに同伴してポートE<sub>3</sub>、E<sub>4</sub>を介して分析計Dに導入する。これにより、被分析成分は分離カラム4で各々分離されて検出器5に順次導入され、該検出器5での検出値と前記濃縮工程時に流量計3により計量された試料ガス量とから濃度が定量される。なお、試料ガスは前記待機工程と同様に排気系10に排出される。(分析工程)

本発明に係る濃縮分析方法は前記の如く実施されるが、コックの切り替え操作を従来方法と比較したものを第1表に示す。なお、表中「-」は実線側、「…」は破線側への切り替えを、また「↓」

は切り替え操作を示す。

第1表

	従来方法		発明方法
	コックL	コックM	コックE
待機工程	-	-	-
濃縮管冷却工程	- ↓ 1	- ↓ 2	- ↓ 1
濃縮工程	...	... ↓ 1	... ↓ 2
主成分排出工程	... ↓ 4	- ↓ 3	-
分析工程	-	...	-

上記第1表から明らかなように、従来の方法では、コックの切り替えを5回行って測定するのに対し、本発明方法では2回の切り替え操作で測定することができる。

次に、高純度水素ガスを試料ガスとして第1図の実施例装置を用いて不純物を測定した場合と、前記第2図に例示した従来装置を用いて測定した場合との測定限界を比較する実験を行った。実施例装置を用いた測定では、精製器20を使用した

場合と、使用しなかった場合、及びシール付コックEを使用した場合と通常の六方コックを使用した場合もそれぞれ比較した。

検出器5には熱伝導度検出器を用い、精製器20には内径4mmで長さ1mのカラムにモレキュラシーブス5Aを充填したものを、また、濃縮管6には、内径3mmで長さ150mmのカラムにポラスポリマービーズを充填したものをを用いて各々液化窒素でマイナス185℃以下に冷却した。また、濃縮後の濃縮管6の加熱は該濃縮管6に巻き付けたヒータにより行い、昇温速度は毎分150℃とした。この実験結果を第2表に示す。

第2表

	精製器	シール付コック	検出感度ppb	定量感度ppb
実施例装置	使用	使用	1.4	7.8
従来装置	使用	不使用	13	50
従来装置	不使用	使用	12	50
従来装置	不使用	不使用	28	100
従来装置	不使用	不使用	150	500

第2表から明らかなように、本発明方法によれば、精製器20、シール付コックEの両方を使用しなくとも、従来より高感度の測定ができ、精製器20、シール付コックEの一方を用いれば更に感度を向上でき、両方用いると更に感度が向上することが判る。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、濃縮管内にキャリアガスを流しつつ該濃縮管を冷却するので大気侵入を防止して従来より高精度の濃縮分析を実施することができ、また、配管系統を簡略化することができる。

また、従来の真空排気を不要として装置構成を簡略化すると共に、大気成分の侵入をより効果的に防止したので従来よりバックグラウンドを低減でき高感度の測定が可能になる。

特に、濃縮管に流す前のキャリアガスを精製器に通して該キャリアガス中の不純物を除去するか、又は、シール付多方コックを使用することにより測定感度を高めることができ、両方設けることに

より更に高感度の測定が可能になる。

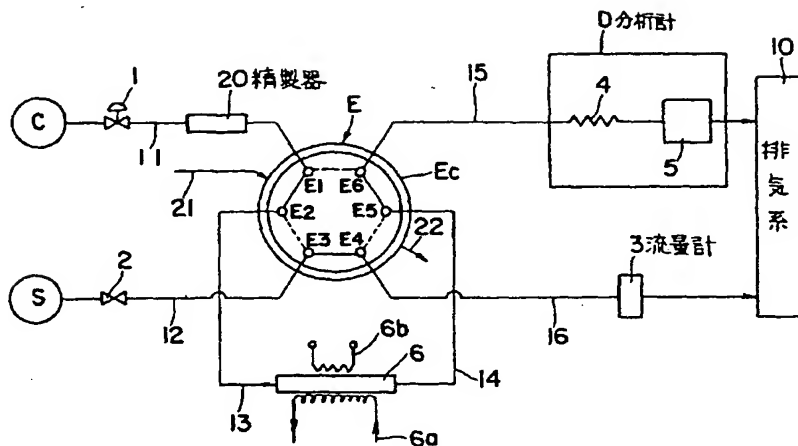
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す濃縮分析装置のフローシート、第2図は従来の濃縮分析装置のフローシートである。

C…キャリアガス源	D…分析計	E…シール付六方コック
S…試料ガス源	3…流量計	6…濃縮管
20…精製器		

特許出願人 日本酸素株式会社  
代理人 弁理士 木戸 博一郎  
同 木戸 一彦  
同 小川 武一

第1図





第2図

